

Über die Essigsäureaufnahmefähigkeit der Wachse.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der kgl. ung. Franz Josef-Universität zu Szeged.)

Von D. KÖSZEGI.

Mit der interessanten Eigenschaft der Fette und Öle, dass sie Essigsäure aufnehmen können, beziehungsweise sich in derselben lösen, haben sich schon mehrere Forscher beschäftigt. *Valenta*¹⁾ hat auf dieser Grundlage sogar eine Gruppierung der Fette vorgenommen; er fügte in einem Probierglase Essigsäure zu gleichem Volumen Fette hinzu und unterschied solche, die sich bei Zimmertemperatur oder doch beim Erhitzen vollkommen lösen und solche, die sich nur teilweise lösen. *Valenta's* Versuche wiederholte auch *Allen*,²⁾ jedoch beobachtete er bedeutende Abweichungen von den Angaben des Ersteren, die nach *Hurst's*,³⁾ *Thomson's*⁴⁾ und *Ballantyne's*⁵⁾ Feststellungen von dem Umstande herrühren, dass der freie Säuregehalt der Fette und Öle die Löslichkeit in Essigsäure beeinflusst und zwar geschieht die Auflösung bei umso niedriger Temperatur, je mehr freie Fettsäure zugegen ist.⁶⁾

Wenn wir die Fette in flüssigem Zustande bei einer gewissen Temperatur mit concentrirter Essigsäure vom 1·0562/15* spez. Gewichte durchschütteln und nachher stehen lassen, teilt sich nach einer Weile die Flüssigkeit in zwei Schichten; oben legt sich das Fett an, welches eine gewisse Menge Essigsäure aufnahm und darunter die überflüssige Essigsäure.

Falls wir diesen Versuch in einem Messrohr — mit $\frac{1}{10}$ ccm.

¹⁾ Dinglerspolyt. Journ. 1884, 252, 296.

²⁾ I. Soc. Chem. Ind. 1886, 282.

³⁾ I. Soc. Chem. Ind. 1887, 22.

⁴⁾ und ⁵⁾ I. Soc. Chem. Ind. 1891, 33.

⁶⁾ Diese Beobachtung bestätigt auch der von mir untersuchte Walrat, dessen Säurezahl abnorm gross war. In der Literatur fand ich, dass die Säurezahl des Walrates zwischen 0—5·17 schwankt. Der von mir untersuchte Walrat war ein kleines einige Jahrzehnte altes ausgemustertes Stück aus einem Drogenmuseum, dessen Säurezahl 6·35 war; derselbe nahm 39% Essigsäure auf, obwohl die übrigen 2 Muster bloss 31·5—32% aufnahmen.

Einteilung — durchführen, so kann man von der Vermehrung der Fettmenge in Prozenten die aufgenommene Quantität der Essigsäure bestimmen. Dieser Wert ist nach *Jean's*⁷⁾ Untersuchungen bei verschiedenen Fetten und Ölen verschieden, jedoch bei gleichen Fettarten ist dieser ein zwischen sehr kleinen Grenzen schwankender und daher charakteristischer Wert, welcher zum Erkennen oder zum Identifizieren des betreffenden Fettes gut benützlich ist; und gerade darin besteht die praktische Bedeutung dieser Beobachtung.

Da man das ähnliche Verhalten der verschiedenen Wachsorten gegenüber der Essigsäure auch erwarten kann und da dies vom praktischen Gesichtspunkte aus nicht geringere Bedeutung hat, versuchte ich einige Wachsorten in dieser Hinsicht zu studieren.

Die Wachse, wie es bekannt ist, sind einerseits tierischen, anderseits pflanzlichen Ursprungs. Ob wir mit Bienenwachs oder mit Wachsen anderer Insecte und Pflanzen zu tun haben, die ähnlichen Wachsorten müssen gleicher Zusammensetzung sein, abgesehen von den verschiedenen Unreinigkeiten, gerade deswegen, weil sie von derselben Tier- oder Pflanzengattung herühren, und so muss auch die Essigsäureaufnahmefähigkeit für gleiche Wachsorten charakteristisch sein. In der Tat die Versuche rechtfertigten vollständig diese Voraussetzung.

Die Versuche vollführte ich mit concentrirter Essigsäure vom 1.0566/15° spez. Gewichte in einem Messrohr vom 20 ccm. Inhalt mit einer $\frac{1}{10}$ ccm. Einteilung, in welches ich 10 ccm. geschmolzenen und filtrierten Wachs hineingab, indem ich das Rohr in einem Wasserbade von 90° hielt. Nun fügte ich 10 ccm. conc. Essigsäure hinzu, so dass der Wachs mit der darunter geschichteten Essigsäure bei 90° gerade 20 ccm. Volumen einnahm. Hierauf nahm ich das Messrohr aus dem Wasserbade, verschliess es mit einem Kautschukstöpsel und schüttelte es gut durch, so dass das Ganze eine gleichförmige Emulsion bildete. Nun liess ich das Rohr 6 Stunden lang in dem Wasserbade stehen. Nach dieser Zeit teilt sich die Flüssigkeit in 2 nunmehr beständige Schichten und die Lage der Berührungsoberfläche kann man ablesen. Da die Einteilung des Rohres oben beginnt

⁷⁾ Corps gras 1892, 19, 4.

und die Berührungsoberfläche sich unter 10 ccm. befindet, so gibt die Differenz von dieser Einteilung die aufgenommene Menge Essigsäure in Prozenten ausgedrückt. Ich benützte Röhre von 15 mm. Durchmesser und so war beim Ablesen 0·5% — was einer halben Einteilung entspricht — noch gut schätzbar.

Aus den Resultaten der Versuche — welche ich in der unten angegebenen Tabelle zusammenfasste — zeigt es sich,

Nr.	Die Sorte und Herkunft des Waxes	Schmelz- punkt C°	Säurezahl	Esterzahl	Die aufgenom- mene Essigsäure vom 1·056°/15° s. G. in Volumen- procente ausgedrückt	Anmerkung
1	Cera flava (Thallmayer u. Seitz Bpest)	63	15·9	85·8	31·5	
2	Cera flava (Vom Produzenten verschafft)	65	15·5	68·26	31·5	Aus Wabe eigenhändig hergestellt
3	Cera flava (Vom Produzenten verschafft)	64	19·35	74·61	31	" "
4	Cera flava (Aus Apotheke verschafft)	64·5	19·82	78·55	31·5	
5	Cetaceum (Thallmayer u. Seitz Bpest)	44·5	1·40	127·53	32	
6	Cetaceum (Kochmeister Bpest)	52	1·46	123·13	31·5	
7	Lanolin anhydr. (Merck Darmstadt)	38	1·06	109·5	26·0	
8	Lanolin anhydr. (Im Laboratorium dargestellt)	32	0·87	135·16	26·0	
9	Cera carnauba (Aus Handel verschafft)	83	3·27	98·17	32·0 (bei 110 C°)	
10	Cera carnauba (Thallmayer u. Seitz Bpest)	84·5	3·27	81·25	31·0 (bei 110 C°)	
11	Cera japonica (Thallmayer u. Seitz Bpest)	51·2	18·84	199·9	löst sich vollkommen	

dass von den vier verschiedenen Bienenwachsen drei 31·5% und einer 31·0% Essigsäure aufnehmen; wir können daher sagen, dass die Essigsäureaufnahmefähigkeit des Bienenwaxes zwischen 31·0—31·5% schwankt. Es ist bemerkenswert wie constant dieser Wert ist, wenn wir in Betracht ziehen, dass zwischen den Esterzahlen und Schmelzpunkten der vier Waxe ein ziemlich grosser Unterschied ist:

Da mir nur aus dem Bienenwachse mehrere Muster verschiedenen Ursprungs zur Verfügung standen (welche ich teilweise vom Produzenten verschaffte, aber von der Reinigkeit und Echtheit überzeugte ich mich in jedem Falle durch die Controlluntersuchungen, welche ich auch in der Tabelle mitteilte) so können die Daten, welche die aufgenommene Essigsäurequantität darstellen, nur für diese Wachsart als gültige Festsetzungen betrachtet werden.

Von dem *Walrat*,⁸⁾ Lanolin anhydricum und Carnaubawachse untersuchte ich bloss 2—2 Muster verschiedenen Ursprungs, die auch vollkommen gleiche Ergebnisse lieferten. Der Japanwachs, welchen man eigentlich als Fett betrachten kann, löst sich vollkommen in Essigsäure. Von diesem untersuchte ich bloss ein Muster.

Eine ganze Schar der Wachse ist bekannt besonders an den Tropen, die ich jedoch nicht beschaffen konnte. Auf Grund der hier mitgeteilten Ergebnisse können wir es aber mit Recht annehmen, dass sich alle Wachsorten auf ähnlicher Weise benehmen und die aufgenommene Prozentmenge der Essigsäure wird für die Wachse charakteristisch sein.

Da die Menge der von den Wachsen aufgenommenen Essigsäure ziemlich bedeutend ist, so kann man auf diese Weise ihre Verfälschung durch Paraffin oder Ceresin — die sehr verbreitet ist — gut nachweisen. Das Paraffin oder das Ceresin nimmt nämlich nur 11—13% Essigsäure auf, falls also ein Wachs bloss mit 10% Paraffin verfälscht ist (in der Praxis ist die Verfälschung bedeutender), so vermindert sich bemerklich die Menge der aufgenommenen Essigsäure. Diese Verminderung ist selbstverständlich im Verhältnis mit der Menge des Paraffins und so können wir daraus auf das Mass der Verfälschung schliessen.

Meine diesbezüglichen ausführlichen Untersuchungen sind noch im Gange; nach Beendigung derselben werde ich die Ergebnisse mitteilen.

⁸⁾ Wie ich es schon unter ⁶⁾ erwähnte, untersuchte ich noch ein Walratmuster, da es aber sehr abgestanden war und abnorme Werte hatte, musste ich dies als einen speziellen Fall betrachten und deswegen nahm ich es in der Tabelle nicht auf.